

Resum

L'hidrogen, en un món on cada vegada s'utilitzen menys recursos amb contingut de carboni, es perfila com a actor principal en el marc energètic, i cada vegada serà més explotat com a al·limentació en les PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), on es requereix una purificació prèvia.

L'oxidació de CO i l'oxidació preferencial de CO (CO-PrOx) sobre nanopartícules d'Au suportades en diferents morfologies de CeO₂ (nanocubs, nanorods i nanopoliedres) ens serveixen de mètode de purificació d'H₂ i com a estudi catalític per esbrinar quin paper desenvolupa el suport (CeO₂), i la interacció d'aquest amb el metall (Au).

La utilització de nanopartícules preformades d'Au asseguruen una mateixa mida de partícula (5 nm amb HRTEM) i el mètode de deposició (impregnació) de les mateixes sobre el suport asseguruen que hi hagi la mateixa quantitat d'Au en els catalitzadors Au/CeO₂. Aquests dos punts permeten fer un estudi precís i complet de l'activitat catalítica.

En els resultats es pot veure com els Au/CeO₂-rods exhibeixen una eficiència catalítica molt més alta que els Au/CeO₂-poli, i aquests més alta que els Au/CeO₂-cubs, tant per l'oxidació de CO com per CO-PrOx.

Les nanopartícules d'or interactuen més fortament amb els plans {110} que exposen la superfície dels CeO₂-r (rods) que no pas amb les {111} i {100} que exposen els CeO₂-p (poliedres) i CeO₂-c (cubs), respectivament.

Mitjançant XPS, es pot veure que en els Au/CeO₂-r hi ha una major quantitat d'Au oxidat i Ce(III), mentre que en els Au/CeO₂-c l'Au és totalment metàl·lic i la quantitat de Ce(III) és mínima, i en els Au/CeO₂-p trobem una situació intermitja.

L'estudi indica que la naturalesa de les diferents morfologies en el CeO₂ juga un paper molt important en la interacció entre l'Au i el suport i en la transferència electrònica de l'Au cap al Ce, cosa que influeix de manera determinant, per tant, en l'activitat catalítica.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI	5
2. PREFACI	7
2.1. Origen del projecte	7
2.2. Motivació	7
2.3. Requeriments previs	8
3. OBJECTIUS I ABAST DEL PROJECTE	9
3.1. Objectius del projecte	9
3.2. Abast del projecte	9
4. INTRODUCCIÓ: L'HIDROGEN	11
4.1. L'hidrogen: breu ressenya	11
4.2. Cel·les de combustible	13
4.2.1. PEMFC	14
4.3. Generació d'hidrogen	16
4.3.1. Purificació d'hidrogen	17
5. FONAMENTS PROPIS DE L'ESTUDI	19
5.1. Oxidació preferencial de CO	19
5.2. Catalitzadors CO-PrOx	20
5.2.1. Catalitzadors d'Au	21
5.3. Propietats del CeO ₂	22
5.4. Plantejament de l'estudi	24
6. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	25
6.1. Síntesis ceria-nanoshapes	25
6.1.1. Preparació solució	25
6.1.2. Tractament hidrotèrmic	27
6.1.3. Centrifugació	28
6.1.4. Assecat	29
6.2. Preparació catalitzadors Au/CeO ₂	30
6.2.1. Impregnació	30
6.2.2. Calcinació	30

4	Estudi de la interacció metall-suport en catalitzadors Au/CeO ₂ a través de les reaccions d'oxidació de CO i CO-PrOx per a la purificació d'hidrogen	
6.3.	Test catalític	30
7.	RESULTATS	32
7.1.	Caracterització de la morfologia	32
7.1.1.	Càlcul de la superfície específica	33
7.2.	Caracterització de l'estructura	34
7.3.	Resultats del test catalític.....	35
7.3.1.	Oxidació de CO	36
7.3.2.	CO-PrOx.....	38
7.4.	Caracterització de la superfície	40
8.	CONCLUSIONS	42
9.	AVALUACIÓ ECONÒMICA	43
10.	IMPACTE EN LA SALUT I EL MEDI AMBIENT	46
11.	AGRAÏMENTS	47
12.	BIBLIOGRAFIA	49

1. Glossari

μGC	Micro cromatògraf de gasos
AFC	Alkaline Fuel Cells
Au/CeO₂-c	Au sobre nanocubs de CeO ₂
Au/CeO₂-p	Au sobre nanopoliedres de CeO ₂
Au/CeO₂-r	Au sobre nanorods de CeO ₂
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CeO₂-c	Nanocubs de CeO ₂
CeO₂-p	Nanocubs de CeO ₂
CeO₂-r	Nanocubs de CeO ₂
CO-PrOx	Oxidació preferencial de CO
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
fcc	Cel·la cúbica centrada en les cares
GHSV	Velocitat especial horària del gas
HRTEM	Microscopia electronica de transmission d'alta resolució
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PGM	Metals del grup del platí

PTFE	Politetrafluoroetilè
SEM	Microscopia electrònica de rastreig
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya
WGS	Water gas shift
XPS	Espectroscopia fotoelectrònica de raigs-X

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

L'origen del projecte prové de les limitacions que tenen les cel·les de combustible d'intercanvi de protons per membrana (PEMFC) per a produir hidrogen: per una banda, l'alt cost que suposen la utilització de la membrana polimèrica i el platí (com a catalitzador) i, per l'altra banda, la pèrdua d'activitat del Pt en presència de concentracions molt baixes de CO. De fet, concentracions de CO per sobre de 10 ppm en aquest corrent ja provoquen l'enverinament irreversible del catalitzador, la qual cosa provoca que les PEMFC hagin d'estar alimentades amb corrents d'hidrogen altament pur.

Resta imprescindible, per tant, reduir la concentració de CO en la corrent d'alimentació de les cel·les, i per a aconseguir-ho l'estudi se centrarà en l'oxidació preferencial d'hidrogen (CO-PrOx) com a mètode efectiu per a la purificació.

D'altra banda, s'han fet molts estudis previs de l'activitat catalítica de les reaccions d'oxidació de CO i CO-PrOx sobre Au/CeO₂, però no s'ha pogut identificar amb el màxim rigor fins a quin punt influeix la interacció catalitzador-suport. El propòsit més important del projecte és estudiar aquesta interacció a través de les diferents maneres en què sintetitzarem el CeO₂ (nanopoliedres, nanocubs i nanorods) i amb la mateixa quantitat d'Au (nanopartícules d'Au preformades).

2.2. Motivació

Un requisit lògic i fonamental que havia de tenir el PFC era que tingués a veure amb l'enginyeria química. A partir d'aquí, vaig estar pensant en diferents possibilitats i em va cridar especialment l'atenció l'ús de l'hidrogen, i a l'INTE vaig trobar la resposta.

Em va motivar, com ja he dit, el tema de l'hidrogen, i també el fet d'endinsar-me en un camp que no havia tocat gaire durant la carrera com era la catàlisi (o en aquest cas concret, la nanocatàlisi).

Com a motiu extra i que val la pena mencionar, a part que em va agradar la proposta del treball, la primera presa de contacte amb el meu tutor, Jordi Llorca, va ser més que satisfactòria, i em va acabar de convèncer.

2.3. Requeriments previs

Per a la realització d'aquest treball són necessaris:

- Coneixements generals adquirits durant la carrera d'EQ.
- Conèixer les normes que s'estableixen a un laboratori i saber fer un bon ús dels diferents estris.
- Familiaritzar-se amb la recerca bibliogràfica.

3. Objectius i abast del projecte

3.1. Objectius del projecte

- Identificar quines són les limitacions de les PEMFC.
- Introduir l'oxidació preferencial de CO com a mètode per a la purificació d'H₂.
- Justificar la utilització de catalitzadors Au/CeO₂.
- Aplicar un mètode de síntesis de CeO₂ per a cadascuna de les morfologies que volem estudiar (nanopoliedres, nanorods i nanocubs).
- Estudiar les reaccions d'oxidació de CO i CO-PrOx sobre els diferents suports CeO₂ sintetitzats i els catalitzadors Au/CeO₂ preparats.
- Estudiar la interacció metall (Au) – suport (CeO₂) per a treure les conclusions finals.

3.2. Abast del projecte

El projecte inclou els següents apartats:

- Breu ressenya de l'hidrogen.
- Introducció a la purificació de les corrents d'H₂ com a alimentació per les PEMFC.
- Elecció de CO-PrOx com a mètode de purificació.
- Elecció d'Au/CeO₂ com a catalitzador per a la reacció i definir algunes propietats de la part activa (Au) i el suport (CeO₂)
- Preparació d'Au/CeO₂
 - Síntesis de CeO₂ en nanopoliedres, nanocubs i nanorods.
 - Impregnació de les nanopartícules preformades d'Au sobre el CeO₂.
- Estudi de les reaccions d'oxidació de CO i CO-Prox sobre els diferents suports CeO₂ i catalitzadors d'Au/CeO₂.

- Caracterització del CeO₂ per SEM i XPS abans de la reacció
- Caracterització d'Au/CeO₂ per XPS i TEM després de la reacció.
- Avaluació de l'impacte que el projecte pot tenir sobre la salut i sobre el medi ambient.
- Elaboració del pressupost que es deriva de la realització del projecte

4. Introducció: l'hidrogen

4.1. L'hidrogen: breu ressenya

Cada cop utilitzem recursos fòssils amb menys contingut de carboni. Deixant de banda els aspectes medioambientals, aquesta implicació ve motivada per la recerca d'una major densitat energètica i una distribució i transport més fàcil dels combustibles, i, per tant, una transició de sòlid a líquid, i finalment a gas [1].

La figura 1.1 mostra relació entre els àtoms de carboni i hidrogen de cada combustible anterior. A l'hidrogen, on ja no hi ha àtoms de carboni, el seu us energètic no comporta l'emissió de gasos d'efecte hivernacle. A més, sabem produir hidrogen a partir de l'aigua i de compostos orgànics renovables, fet que suposa una versatilitat única [2].

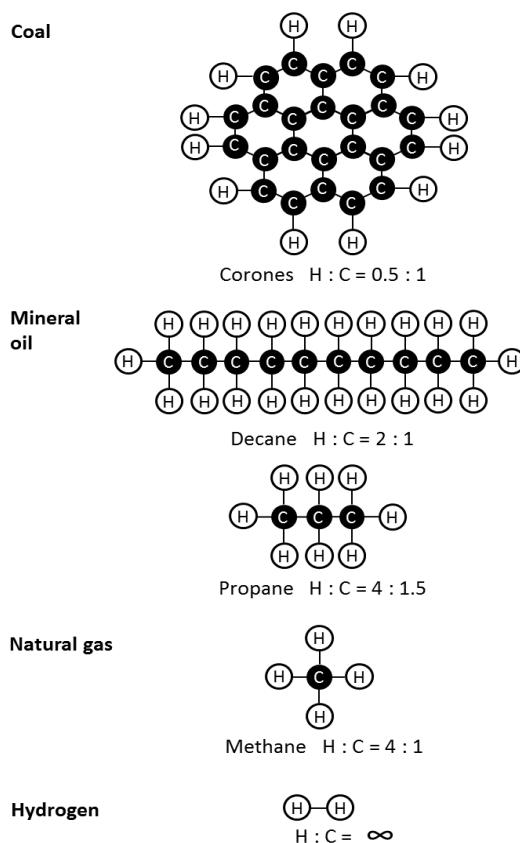


Figura 4.1: Ratio àtoms C/H per diferents combustibles. Extret de [3].

Es fa visible que, a cada canvi, la proporció de H ha augmentat i, per tant, el món ha seguit una tendència a la descarbonització. Seguint aquesta tendència, el combustible d'aquesta progressió següent hauria de ser l'hidrogen.

En aquest temps, la recerca sobre com introduir l'hidrogen en diversos àmbits ha avançat notablement i l'economia de l'hidrogen es va perfilant en l'horitzó, si bé no està clara encara la importància del seu paper en una societat descarbonitzada [2]. A diferència dels combustibles fòssils, que estan repartits pel territori de manera desigual i, en conseqüència, estan associats a una geopolítica de conflicte, l'accés a l'hidrogen es possible a qualsevol indret del món.

L'hidrogen no és una font d'energia primària, no és un recurs, sinó un vector energètic, és a dir, un element capaç de transportar energia, com l'electricitat (a diferència de l'electricitat, a més, té l'avantatge important que es pot emmagatzemar.)

L'hidrogen es produeix a partir de processos en els quals es poden utilitzar molts tipus diferents d'energia primària, tal i com mostra la següent figura:

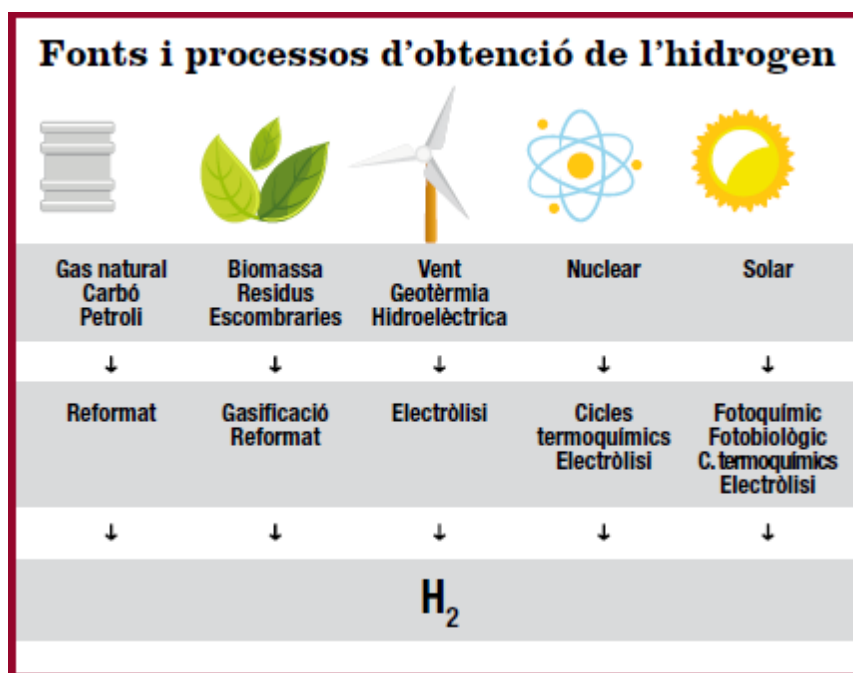


Figura 4.2 Font: Institut de Tècniques Energètiques de la UPC

Avui dia, el 90 % de l'hidrogen mundial es produeix a partir de combustibles fòssils. En el futur, la manera més eficient d'explotar-lo consistirà en una reacció electroquímica a les cel·les de combustible, que no allibera gasos. El transport, per la facilitat amb que les cel·les de combustible d'hidrogen s'acoblen a un motor elèctric, i en general totes les activitats susceptibles d'aplicació d'aquestes piles, són les més favorables a aprofitar l'energia continguda en l'hidrogen [2].

4.2. Cel·les de combustible

Les cel·les de combustible són dispositius electroquímics que converteixen l'energia química del combustible directament en electricitat. Això s'aconsegueix a través de dues semireaccions químiques que ocorren en dos elèctrodes separats per un electròlit conductor de ions: a l'ànode s'oxida el combustible i al càtode, es redueix l'oxidant (normalment oxigen de l'aire).

Hi ha diferents tipus de cèl·lules de combustible, segons l'electròlit de què es componen. Això determina el combustible que admet la cel·la, els ions formats en les reaccions redox, els catalitzadors que revesteixen els elèctrodes i la temperatura de treball.

La figura 1.3 presenta l'esquema dels diferents tipus existents de cel·les, els ions transferits, les temperatures de treball i l'interval d'energia que poden generar.

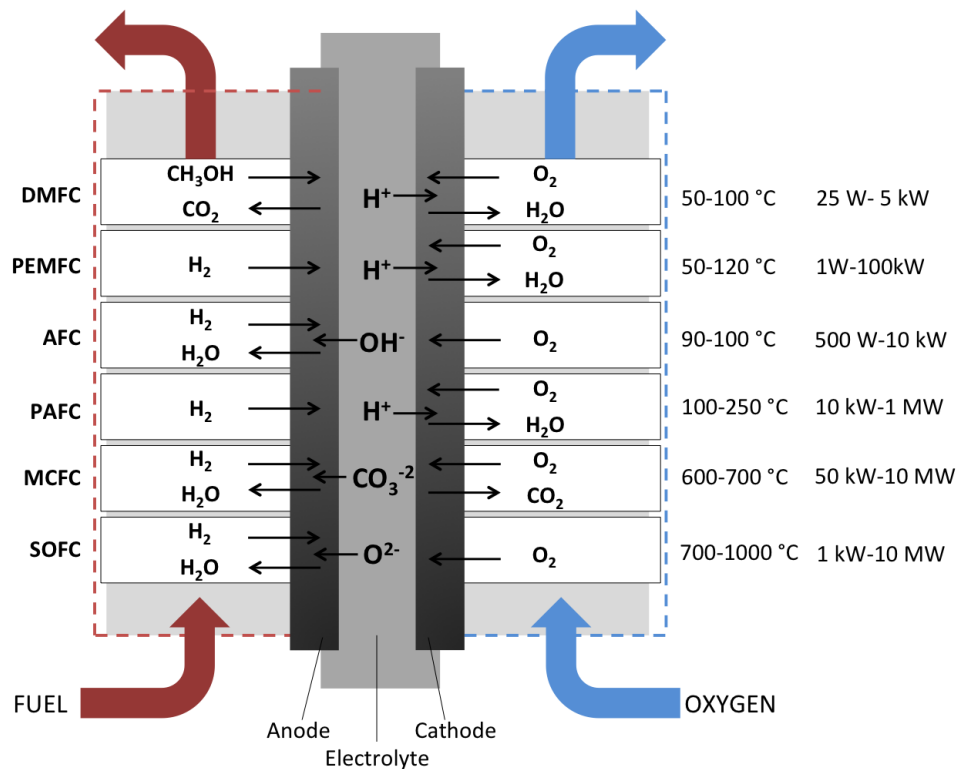


Figura 4.3: Esquema dels diferents tipus de cel·les. Extret de [4].

Les PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel), que són les cel·les d'interès en el marc del projecte per ser alimentades amb hidrogen i operar en un rang de temperatures baixes, es perfilen com les més prometedores per a la generació d'energia a petita escala.

4.2.1. PEMFC

A la següent figura es mostra l'esquema d'una PEMFC:

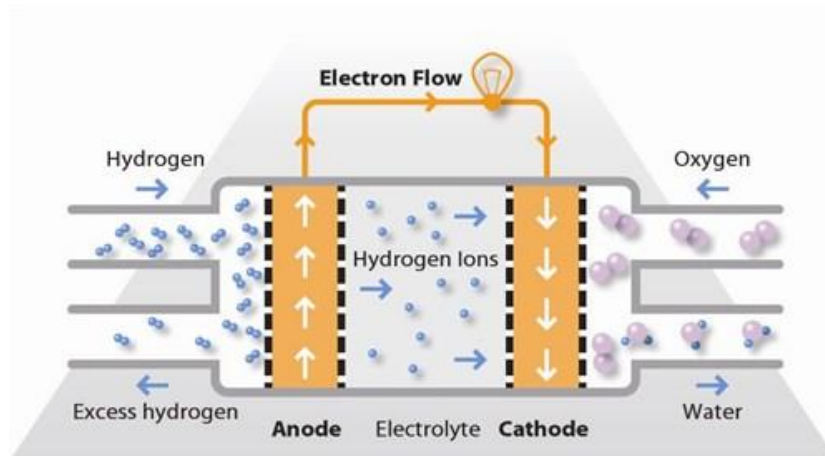
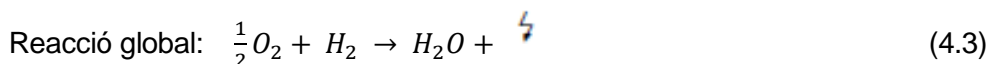
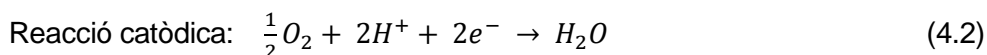


Figura 4.4: Esquema d'una PEMFC. Extret de [5]

Les dues semirreaccions que ocorren a l'ànode i al càtode, i la reacció global corresponent són:



En primer lloc, l'hidrogen és dissociat en protons i electrons a l'ànode, que es cobreix amb un catalitzador de Pt (equació 4.1). Els protons generats migren al càtode a través de la membrana i els electrons es veuen obligats a circular a través d'un circuit extern i produeixen electricitat. Finalment, en el càtode els electrons i els protons són recombinats i s'oxiden amb l'oxigen de l'aire, i produeixen aigua i calor (equació 1.2) [6]. Per tant, els productes de la reacció global entre l'hidrogen i oxigen són aigua, electricitat i calor (equació 1.3).

Les PEMFC ofereixen nombrosos avantatges, entre els quals destaquen [6,7]:

- Operen a baixa temperatura, uns 70-90°C, que es tradueix en una major seguretat i baix cost.
- Temps de resposta ràpid: arriben a la meitat del seu poder gairebé instantàniament a temperatura ambient i al 100% en només 3 minuts.

- Proporcionen densitats de corrent un ordre de magnitud més gran que altres tipus de FC ($\approx 1 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$).
- Són adequades per a operar en discontinu.

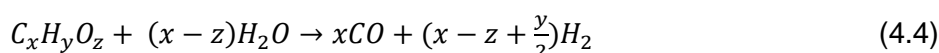
Per altra banda, tenen dues limitacions molt importants:

- El preu elevat de les membranes polimèriques i el catalitzador de platí.
- La pèrdua d'activitat del catalitzador de Pt en presència de concentracions molt baixes de monòxid de carboni.

En el rang de temperatura de treball de les PEMFC, el platí és enverinat pel CO (amb concentracions de que van des de 10 a 50 ppm), perquè aquest coordina fortament amb el Pt., inhibint la dissociació de l'hidrogen en protons i electrons i, conseqüentment, disminuint dràsticament l'activitat. Així doncs, la cel·la ha d'estar alimentada per hidrogen altament pur [8].

4.3. Generació d'hidrogen

Els reformats de vapor consisteixen en la reacció entre molècules orgàniques, com hidrocarburs o alcohols i vapor d'aigua per a obtenir una barreja rica en CO i H₂, segons la reacció general 1.4, on l'hidrogen generat no només ve de molècules orgàniques, sinó també de l'aigua. És una reacció endotèrmica i, per tant, es requereix una subministrament de calor [9].

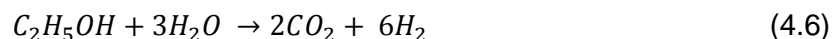


Típicament, els corrents de reformat contenen entre 8-12%¹ de CO (depenent de les condicions de reacció i catalitzador utilitzat). El monòxid pot reaccionar amb vapor mitjançant la reacció WGS (water gas shift), per donar més hidrogen (equació 1.5) [8].



¹ 1% equival a 10000 ppm

Actualment, el reformat de gas natural és el procés de què es disposa energèticament més eficient per a generar hidrogen i, també el més desenvolupat. En aquest context, el reformat d'etanol esdevé una ruta prometedora per generar H₂ partir d'energies renovables [10], tal i com es mostra en l'equació 1.6



La finalitat del procés de reformat és maximitzar el rendiment d'H₂ i eliminar compostos que pot enverinar la cel·la, com en el nostre cas d'estudi, el CO a la PEMFC.

La concentració de CO després de l'etapa de WGS es redueix fins a 0,5-2%, en funció de les condicions d'operació [10]. No obstant, com ja s'ha vist a l'apartat 4.2.1, les PEMFC només admeten corrents d'hidrogen d'alta puresa, amb una concentració de CO per sota de 10 ppm, per a evitar l'enverinament irreversible del catalitzador de platí. Per tant, és imprescindible afegir una tercera etapa en el procés de reformat: la purificació.

En resum, els reformadors generalment inclouen les etapes que es mostren a continuació.

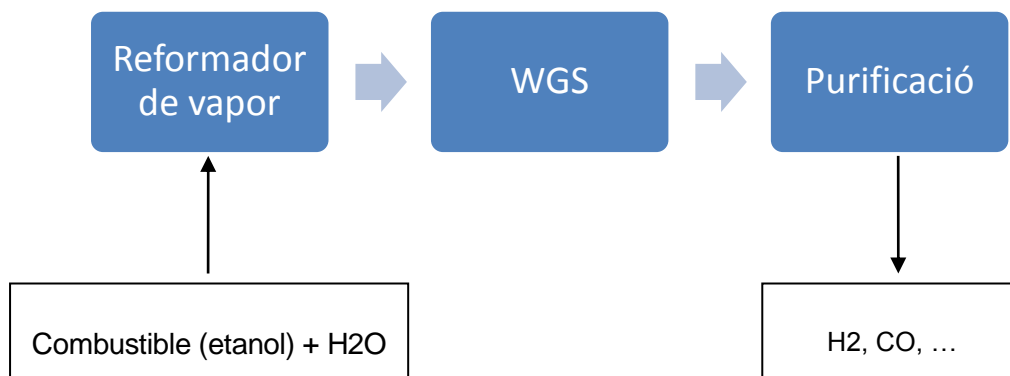


Figura 4.5: Esquema d'un procés de reformat per a alimentar les PEMFCs

4.3.1. Purificació d'hidrogen

A l'anterior apartat, s'ha vist que per a alimentar la PEMFC és essencial incloure una etapa de purificació d'hidrogen per tal que la concentració de CO estigui per sota de 10 ppm.

En la literatura, s'han proposat i investigat a fons tres vies per a purificar reformats d'hidrogen, amb el propòsit de reduir la concentració de CO i obtenir corrents d'hidrogen altament purs: la metanació, la separació per membranes basades en Pd i l'oxidació preferencial de CO en presència d'excés d'H₂ [11].

El projecte se centra en l'oxidació preferencial de CO com a mètode de purificació d'H₂, que serà explicat més extensament en l'apartat 5.1, i descarta els demés mètodes perquè:

- La separació per membranes, tot i ser selectives a l'hidrogen i permetre obtenir un corrents d'H₂ ultra purs, els quals poden servir d'alimentació directa per a la cel·la de combustible, és un mètode molt car.
- La metanació consumeix massa hidrogen, cosa que no ens interessa, tal i com es pot veure en les reaccions que tenen lloc:



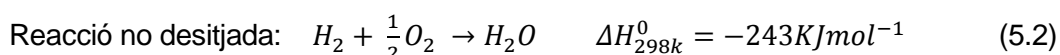
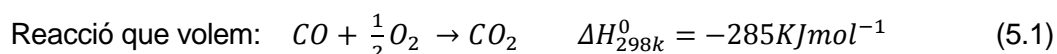
5. Fonaments propis de l'estudi

5.1. Oxidació preferencial de CO

Entre els diferents mètodes de purificació d'hidrogen per a eliminar selectivament el CO, l'oxidació preferencial de CO és considerada com una de les opcions més plausibles, perquè és una solució eficaç i barata [12]. És especialment atractiu quan s'aplica a sistemes de reformat amb PEMFC de petita escala o portàtils per la seva implementació simple, costos d'operació baixos i mínima pèrdua d'hidrogen [13,14].

L'oxidació preferencial de CO és un mètode efectiu per reduir la concentració de CO per sota de 10 ppm a partir de concentracions entre 0,5-2% (vist a l'apartat 4.3), sense oxidar gairebé res del 40-70% d'hidrogen present en el corrent de reformat.

Per dur a terme la reacció CO-PrOx, és necessari afegir oxigen al corrent que surt del WGS, usualment de l'aire. Dues reaccions d'oxidació competeixen pel consum d'oxigen i, com a conseqüència, els catalitzadors emprats (veure apartat 5.2) han de ser molt actius per oxidar el CO (equació 5.1), però per altra banda, no ho han de ser per l'oxidació de l'H₂ (equació 5.2), ja que l'hidrogen no volem que es consumeixi, malgrat la seva alta concentració. Dit d'una altra forma, el catalitzador ha de funcionar de forma selectiva cap al CO (d'aquí el terme d'oxidació preferencial) [8]



El sistema CO-PrOx ha de ser operat en un rang de temperatures de 80-200°C, ja que es troba entre l'etapa de WGS (sortida a ~200°C) i la PEMFC (opera a ~80°C), amb la finalitat de fer un ús eficient de l'energia [11]. A més, a temperatures més elevades poden sorgir altres reaccions no desitjades que resulten en una pèrdua d'hidrogen, com el rWGS (water gas shift invers) i/o la metanació [15].

Per tant, per complir tots aquests requisits, és essencial el desenvolupament d'un catalitzador apropiat, i és aquí on els catalitzadors d'Au juguen un paper important.

5.2. Catalitzadors CO-PrOx

Des dels anys 60, amb motiu de la creixent atenció que l'hidrogen i les cel·les de combustible han rebut com a noves eines de gestió energètica, un nombre abundant d'estudis sobre el disseny de catalitzadors adequats per a l'oxidació competitiva de CO en presència de H₂ competitiva han estat publicats. En general, un catalitzador adequat ha d'absorbir el CO i proporcionar oxigen activat, mentre que l'adsorció d'hidrogen ha de ser suprimida [16].

Els catalitzadors CO-PrOx es poden classificar en tres categories segons el metall actiu utilitzat: (i) catalitzadors del grup del Pt (PGM) (principalment Pt, Ru, Rh, Pd i Ir), (ii) catalitzadors de metalls de transició (TM) i (iii) catalitzadors basats en Au [11,15]. Liu et al. [11] van dissenyar una il·lustració conceptual (figura 5.1), on s'organitzen les diferents categories de CO-PrOx catalitzadors en funció de la seva conversió CO en funció de la temperatura de reacció.

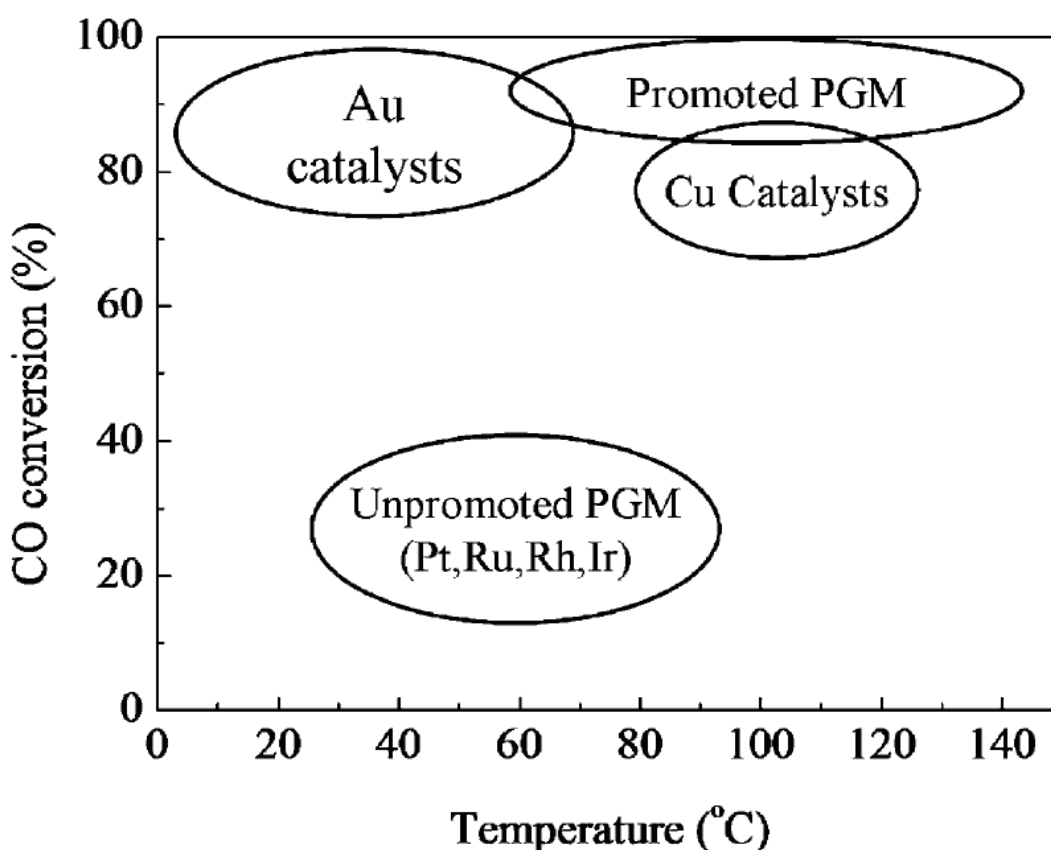


Figura 5.1: Conversió de CO respecte la temperatura en els diferents grups de catalitzadors CO-PrOx. Extret de [4].

Com es pot veure al gràfic, els catalitzadors d'Au exhibeixen una excepcionalment alta activitat de l'oxidació de CO en un rang de temperatures baix, i són, per tant, els que tenen un interès específic dins del marc del projecte.

5.2.1. Catalitzadors d'Au

Els catalitzadors d'Au amb diferents suports són especialment coneguts per la seva alta i distintiva activitat per l'oxidació de CO [17], inclús a temperatures per sota de 100°C.

Fa prop de 25 anys, però, abans que es trobés que quan l'or és dipositat com a partícules ultrafines la seva química canvia [18], l'or estava vist com el més noble dels metalls i considerat per tant inactiu [19].

Més tard es va revelar que quan l'or és dispersat com a partícules amb diàmetres ≤ 5 nm, aquest exhibeix una activitat sorprenentment elevada en l'oxidació de CO [20]. Des d'aleshores, l'oxidació de CO ha estat àmpliament estudiada sobre catalitzadors d'Au suportats i la informació publicada és extensa [21]. De fet, s'ha trobat que els nanocatalitzadors d'Au són realment actius en moltes reaccions, com la combustió catalítica a baixa temperatura, l'oxidació parcial d'hidrocarburs, la reducció de NO a N₂, entre d'altres.

L'activitat catalítica dels catalitzadors d'Au depenen de factors crítics, com la mida de la nanopartícula, l'estat d'oxidació, el tipus de suport i la seva estructura cristalina i la interacció amb el suport [22]. És aquesta interacció, precisament, un dels objectes del projecte.

S'han fet molts estudis de nanocatalitzadors d'Au per a la reacció CO-PrOx sobre diferents suports, com per exemple, Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, MnO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, etc [23].

En el pròxim apartat s'analitzaran les propietats del CeO₂, amb la finalitat de comprendre millor perquè s'escull el CeO₂ com a suport pel present estudi.

5.3. Propietats del CeO₂

El Ce, amb una configuració electrònica $4f^2 5d^0 6s^2$, pot exhibir tant l'estat d'oxidació +3 com el +4, i òxids intermedis les composicions dels quals varien entre Ce₂O₃-CeO₂. Variables termodinàmiques indiquen que el ceri metàl·lic és inestable amb la presència d'oxigen i que CeO₂ i Ce₂O₃ es formen ràpidament [24].

El CeO₂ cristal·litza en estructura de fluorita, consistent en una cel·la cúbica centrada en les cares (FCC), amb $a=5,41134 \text{ \AA}$. En aquesta estructura (veure figura 5.2), cada catió de ceri està coordinat amb 8 anions d'oxigen veïns en el vèrtex del cub, amb cada anió sent coordinat de forma tetraèdrica per 4 cations de ceri.

El principal defecte dels nanocristalls de CeO₂ és la formació de vacants d'oxigen [25]. La transformació entre Ce³⁺ i Ce⁴⁺ acompanya el procés de la formació de vacants d'oxigen (veure figura 5.3). Com més alta és la concentració de Ce³⁺ del total del ceri, més vacants es formen [26,27].

Hi ha 3 plans cristal·logràfics de baix índex a la superfície dels CeO₂-nc (veure figura 5.2). Segons els càlculs teòrics l'estabilitat dels mateixos segueix de la següent forma: $\{111\} > \{110\} > \{100\}$, mentre que l'activitat segueix l'ordre invers. L'energia requerida per a formar vacants d'oxigen en les superfícies $\{111\}$ és més gran que en les $\{110\}$ i $\{100\}$, com a conseqüència, hi ha més vacants d'oxigen en els plans $\{110\}$ i $\{100\}$, els quals són més favorables, per tant, per reaccions catalítiques [28].

Generalment, diferents morfologies del CeO₂ exposen diferents plans cristal·logràfics. Les nanopartícules de CeO₂ polièdriques normalment consisteixen en formes octaèdriques o octaedres truncats, i principalment exposen les cares més estables $\{111\}$ per a minimitzar l'energia de la superfície. Els nanorods, en canvi, poden exposar els plans $\{110\}$ i $\{100\}$ i els nanocubs els $\{100\}$. Per tant, hi ha més vacants d'oxigen en la superfície dels nanorods i els nanocubs, segons els raonaments proposats anteriorment [28].

La formació de vacants d'oxigen i altres defectes cristal·logràfics són molt importants per la mobilitat dels anions d'oxigen [29]. A mida que augmenta el nombre de vacants, el moviment dels àtoms dins del cristall es torna més senzill, cosa que permet al CeO₂ reduir i oxidar molècules en la seva superfície. La difusió de l'oxigen dins la red cristal·logràfica comporta un augment de l'activitat catalítica, que està íntimament relacionada amb el nombre de vacants d'oxigen.

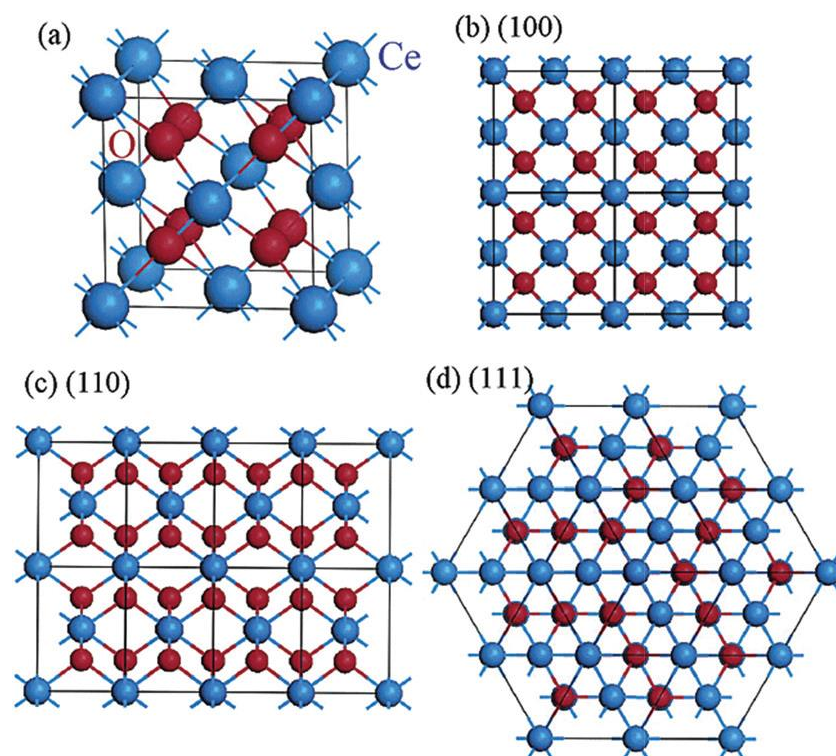


Figura 5.2: (a) Estructura FCC del CeO₂. (b-d): els diferents plans {100}, {110} i {111}. Extret de [25].

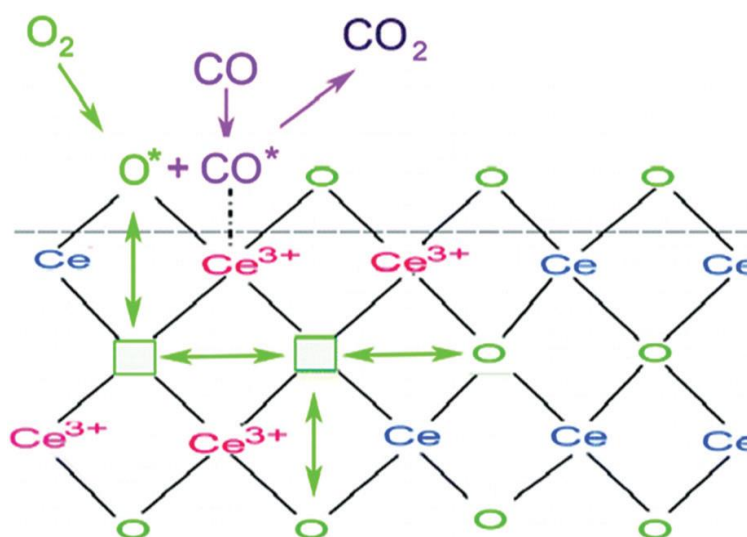


Figura 5.3: Mecanisme catalític per l'oxidació de CO sobre el CeO₂. Extret de [25].

5.4. Plantejament de l'estudi

L'òxid de ceri és un component clau en molts catalitzadors, i la seva activitat catalítica té una forta dependència en la morfologia [25,30]. Aquesta dependència ha estat reconeguda, entre d'altres reaccions, per la oxidació catalítica del CO [31-38].

En el marc dels catalitzadors Au/CeO₂, s'han fet nombrosos estudis en referència a la interacció òxid-metall i l'activitat catalítica per les diferents nanoshapes del CeO₂ [39-41], però a pesar d'això encara segueix sent un tema controvertit.

El problema principal és la formació de diferents mides, quantitats i estructures d'Au sobre les nanoshapes de l'òxid de ceri derivades dels mètodes preparació i/o pretractament, que exhibeixen una reactivitat intrínseca diferent. Els estudis mostren clarament que la morfologia de l'òxid de ceri afecta l'estructura de les nanopartícules d'or preparades a partir de sals d'Au [20]. En aquesta línia, la discussió sobre la influència de les diferents nanoshapes en l'activitat catalítica es veu emmascarada pels diferents tamanys de partícules d'or i diferents estructures, els quals són factors crítics.

Amb l'objectiu d'aclarir el paper precís que juga la morfologia del suport de CeO₂, aquest projecte estudia l'oxidació de CO i COPrOx sobre nanopartícules preformades d'Au suportades en CeO₂-c (nanocubs), CeO₂-r (nanorods) i CeO₂-p (nanopoliedres),

L'ús de nanopartícules preformades garanteixen la mateixa mida de partícula i l'ús de la impregnació com a mètode de deposició d'aquestes nanopartícules permet que hi hagi els mateixos punts de contacte metall-suport per a cada mostra.

6. Procediment experimental

6.1. Síntesis ceria-nanoshapes

6.1.1. Preparació solució

Per a preparar les diferents nanoshapes de CeO₂, s'ha partit de Ce(NO₃)₃·6H₂O com a precursor i s'ha seguit una metodologia basada en [42].

Es preparen 35 ml d'una solució 0,4M del precursor indistintament per a les 3 nanoshapes, i seguidament es preparen 245 ml d'una solució aquosa de NaOH (veure taula 6.1).

La primera solució s'aboca sobre la segona utilitzant un electrospray¹ (Digital Ultrasonic Atomizer, Soaner Inc), mentre la segona s'està agitant (veure figura 6.1).

La suspensió resultant es continua agitant 30 min per a aconseguir una correcta homogeneïtzació (veure figura 6.2).

NANOSHAPE	C _{NaOH}
CeO ₂ -p	0,2
CeO ₂ -c	6,9
CeO ₂ -r	9,0

Taula 6.1: Concentració de NaOH segons la nanoshape

¹ Abans d'utilitzar l'electrospray, abocàvem la solució de forma directa i més tard ho vam fer gota a gota. Finalment, l'electrospray va permetre optimitzar el procés.

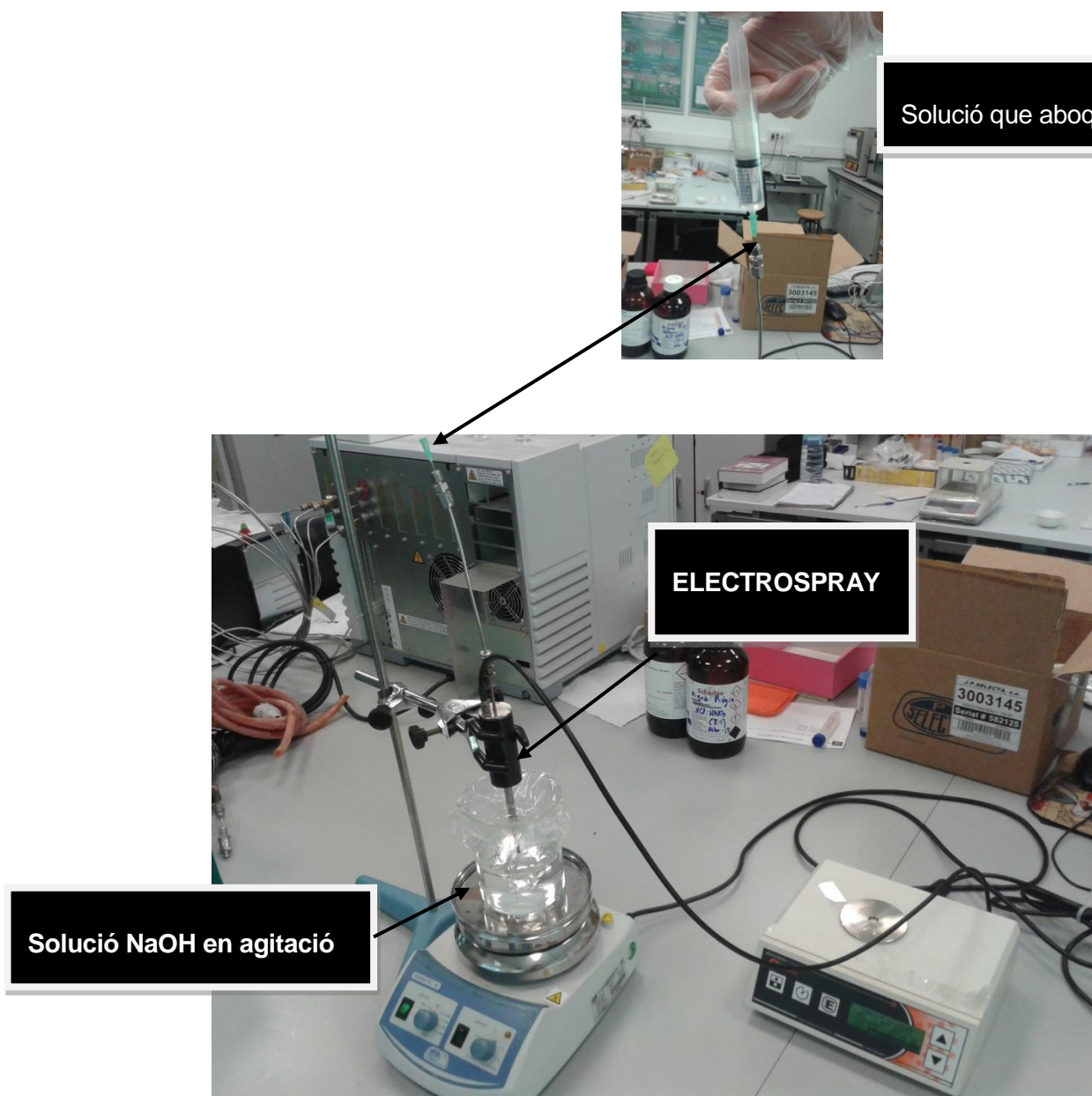


Figura 6.1: Dispositiu per a preparar la solució final



Figura 6.2: Comparativa de tonalitat de la dissolució. Abans d'abocar la solució de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre la de NaOH (esquerre) i després (dreta)

6.1.2. Tractament hidrotèrmic

Després de l'agitació, la suspensió és transferida a un cilindre de PTFE i segellat en un reactor hidrotermal d'acer inoxidable (veure figura 6.3). Les temperatures i els temps per a cada nanoshape es troben a la següent taula:

NANOSHAPE	T(K)	T(h)
CeO ₂ -p	423	24
CeO ₂ -c	453	24
CeO ₂ -r	373	24

Taula 6.2: T i t en el reactor hidrotermal segons la nanoshape



Figura 6.3: Reactor hidrotermal

6.1.3. Centrifugació

En acabar el tractament hidrotèrmic, es deixava que es refredés la mostra. Després es procedia a la centrifugació i rentat de la mateixa: un total de 3 vegades amb aigua desionitzada i 3 vegades amb etanol.

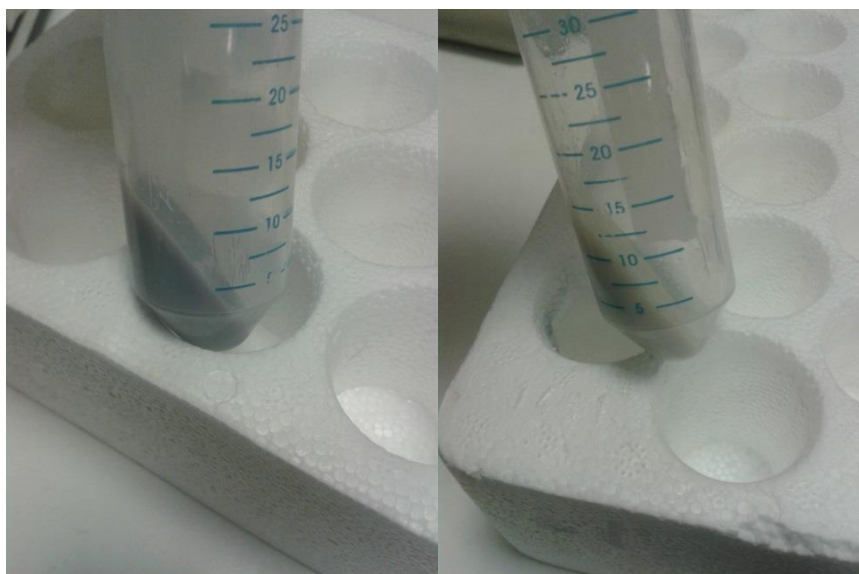


Figura 6.4: Comparació de colors: mostra abans de centrifugar (esquerre) i després (dreta)

6.1.4. Assecat

Després del procés de centrifugació, les mostres s'assequen durant tota la nit a 333K i al matí es passaven pel morter per fer encara més petita la pols.



Figura 6.4: Pols d'òxid de ceri després del procés de síntesi. CeO₂-c (esquerre) i CeO₂-r (dreta).

6.2. Preparació catalitzadors Au/CeO₂

6.2.1. Impregnació

La preparació de les nanopartícules preformades està explicat en detall en [43].

Les diferents nanoshapes (nanorods, nanocubs i nanopoliedres) van ser impregnades de amb una dissolució de toluè que contenia les nanopartícules d'Au (amb una concentració de 40mM), prèviament homogeneïtzada i dividida en 3 parts iguals, una per mostra.

6.2.2. Calcinació

Després de la deposició per impregnació de la solució que conté l'Au preformat, les mostres són calcinades a 673K durant 4h. Finalitzat el procés, de nou les mostres eren passades pel morter.

La càrrega d'Au en les mostres va ser determinada més tard via ICP-OES (plasma d'acoblament inductiu – espectrofotòmetre d'emissió òptic), amb un resultat del 0.25±0,02 % en massa.

6.3. Test catalític

El muntatge consisteix en l'acoblament d'un flux de gasos (CO, O₂ i N₂ per la reacció d'oxidació de CO i CO, O₂, N₂ i H₂ per la reacció CO-PrOx), que travessa un reactor tubular (on es troba el catalitzador), a un cromatògraf de gasos (μGC Agilent 3000A), per a mesurar les concentracions dels gasos de sortida cada 5 min, i així saber què es el que ha reaccionat i quins són els productes.

Per a ambdues reaccions, el test catalític es realitzava en el rang de temperatures 296-453K, amb un increment de 20K fins que s'arribava a l'estat estacionari.

Es van avaluar 6 mostres (CeO₂-c, CeO₂-p, CeO₂-r, Au/CeO₂-c, Au/CeO₂-p i Au/CeO₂-r). La forma de procedir era:

1. Mesclar 0,1 g de la mostra amb cordierita fins assolir un volum aproximat de 2,6 cm³ i posar la mescla en un reactor tubular, el qual seria omplert en els extrems per una mica de llana de vidre.
2. Realitzar primer l'oxidació de CO.
3. Es deixa el reactor refredant tota la nit fins a Tamb.
4. L'endemà es realitza la reacció CO-Prox per a la mateixa mostra.
5. Deixar-ho tot preparat per a la següent mostra i repetir el cicle.

A la següent taula es mostren els paràmetres de l'experiment per a cada reacció:

	m_{mostra} (g)	V_{reactor} (cm³)	T_{inicial} (K)	T_{final} (K)	ΔT (K)	Flux total (ml·min⁻¹)	Barreja molar	GHSV(h⁻¹)
Oxidació CO	0,1	2,6	296	473	20	100	CO:O ₂ :N ₂ = 1:1:48	2300
CO-PrOx	0,1	2,6	296	473	20	100	CO:O ₂ :N ₂ :H ₂ = 1:1:23:25	2300

Taula 6.3: Paràmetres del test catalític per l'oxidació de CO i CO-PrOx

7. Resultats

7.1. Caracterització de la morfologia

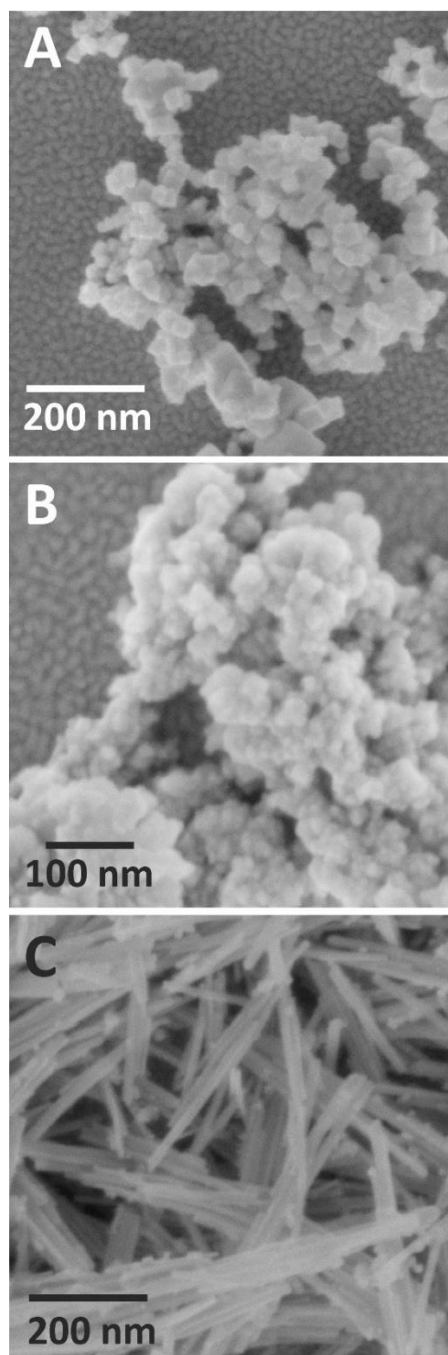


Figura 7.1: Imatges SEM de les diferents morfologies dels suports CeO₂. A: CeO₂-c. B: CeO₂-p. C: CeO₂-r

La morfologia dels diferents suports ha estat estudiada mitjançant SEM (veure especificacions tècniques a l'Annex A).

Com es pot veure a la figura 7.1, els CeO₂-c tenen una mida entre 15 i 30 nm i es poden apreciar uns cantons puntiaguts en concordança amb la seva morfologia cúbica, i només ocasionalment, s'observen nanocubs de 120 nm. Els CeO₂-p, que mesuren entre 5 i 15 nm són molt més arrodonits. I, finalment, els CeO₂-r mesuren entre 10 i 15 nm de diàmetre i entre 0,2 i 0,5 µm de llargada.

Mesures posteriors mitjançant SEM de les mostres impregnades amb Au no van mostrar diferències significatives pel que fa a la morfologia del suport.

7.1.1. Càlcul de la superfície específica

Mitjançant el mètode BET (Brunauer-Emmett-Teller) s'han pogut calcular les àrees específiques de cada suport:

- CeO₂-c: 22 m²·g⁻¹
- CeO₂-p: 60 m²·g⁻¹
- CeO₂-r: 70 m²·g⁻¹

7.2. Caracterització de l'estructura

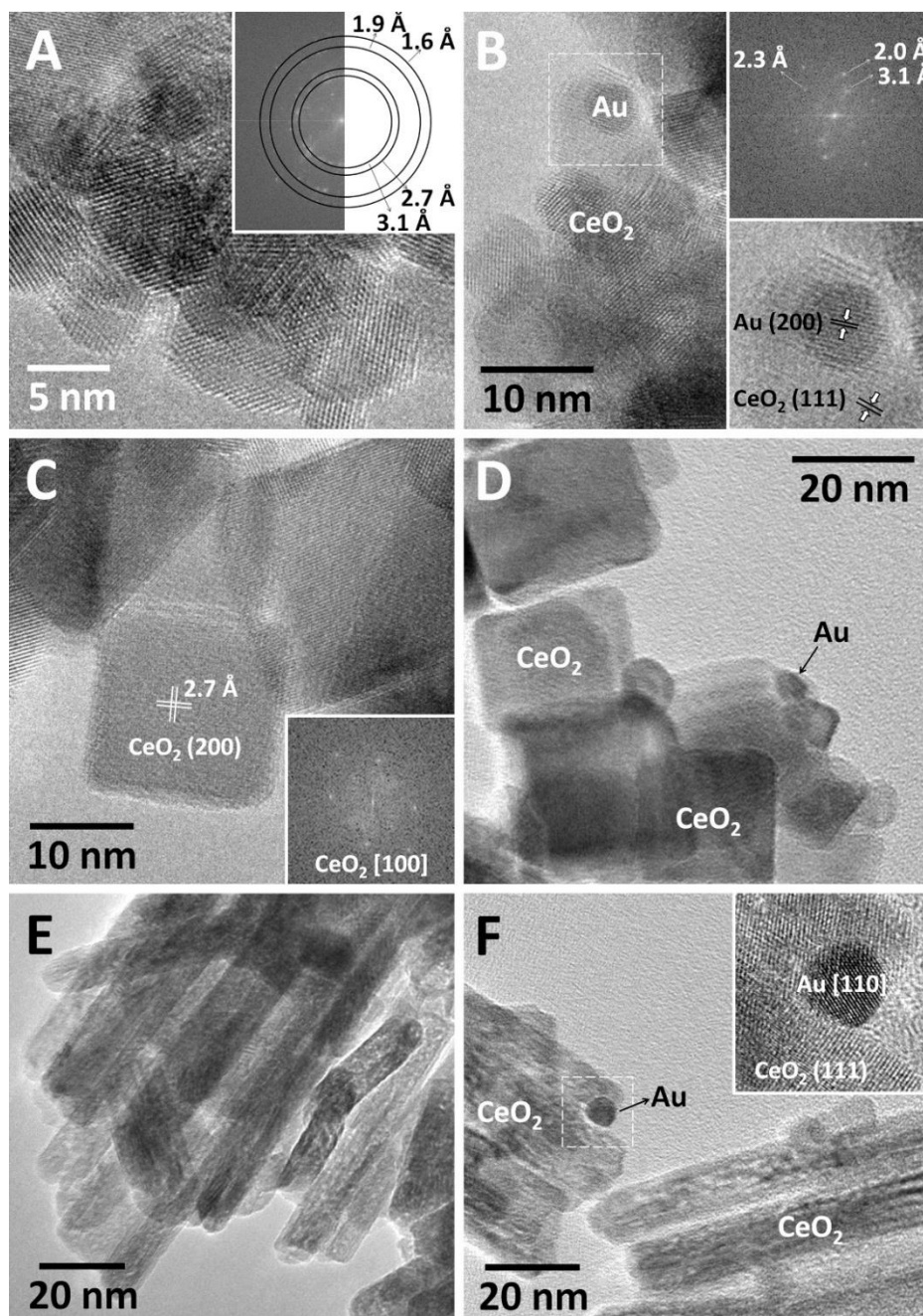


Figura 7.2: Imatges HRTEM de les nanoshapes de CeO₂ i els catalitzadors Au/CeO₂. A: CeO₂-p. B: Au/CeO₂-p. C: CeO₂-c. D: Au/CeO₂-d. E: CeO₂-r. F: Au/CeO₂-r.

Amb les imatges HRTEM (veure Annex A per especificacions més tècniques), podem identificar de manera inequívoca encara de més a prop la morfologia que ja ens estaven mostrant les imatges SEM. Ara, a més, es poden identificar els diferents plans cristal·logràfics per a cada mostra, que concorden amb els estudis fets anteriorment en altres articles, i les nanopartícules d'Au, amb una forma arrodonida i tenen una mida d'entre 4,5 i 5,5 nm.

Imatges posteriors utilitzant HRTEM de les mostres utilitzades en les reaccions de CO i CO-PrOx indiquen que no hi ha hagut canvis en la morfologia i els plans cristal·logràfics de les nanoshapes i que la mida de les partícules seguia mantenint la mateixa mitja de 4,5-5,5 nm.

7.3. Resultats del test catalític

Per la reacció d'oxidació de CO s'ha calculat la conversió de CO i la velocitat d'oxidació de CO i per la reacció CO-PrOx s'ha calculat la conversió de CO, la velocitat d'oxidació de CO i la selectivitat cap al CO (recordar de l'apartat 5.1 les dues reaccions que competeixen).

La conversió de CO ha estat calculada mitjançant l'equació 7.1, la velocitat d'oxidació de CO ha estat calculat normalitzant els flux de CO₂ a la sortida (mol·h⁻¹) per la seva àrea específica BET (veure apartat 7.1.1), i la selectivitat cap al CO (només emprada en CO-PrOx), ha estat calculada utilitzant l'equació 7.2:

$$\chi_{CO} (\%) = \frac{n_{ent}^{CO} - n_{sort}^{CO}}{n_{ent}^{CO}} \cdot 100 = \frac{n_{sort}^{CO_2}}{n_{ent}^{CO_2}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

$$S_{CO} (\%) = \frac{n_{ent}^{CO} - n_{sort}^{CO}}{(n_{ent}^{CO} - n_{sort}^{CO}) + (n_{ent}^{H_2} - n_{sort}^{H_2})} \cdot 100 \quad (7.2)$$

7.3.1. Oxidació de CO

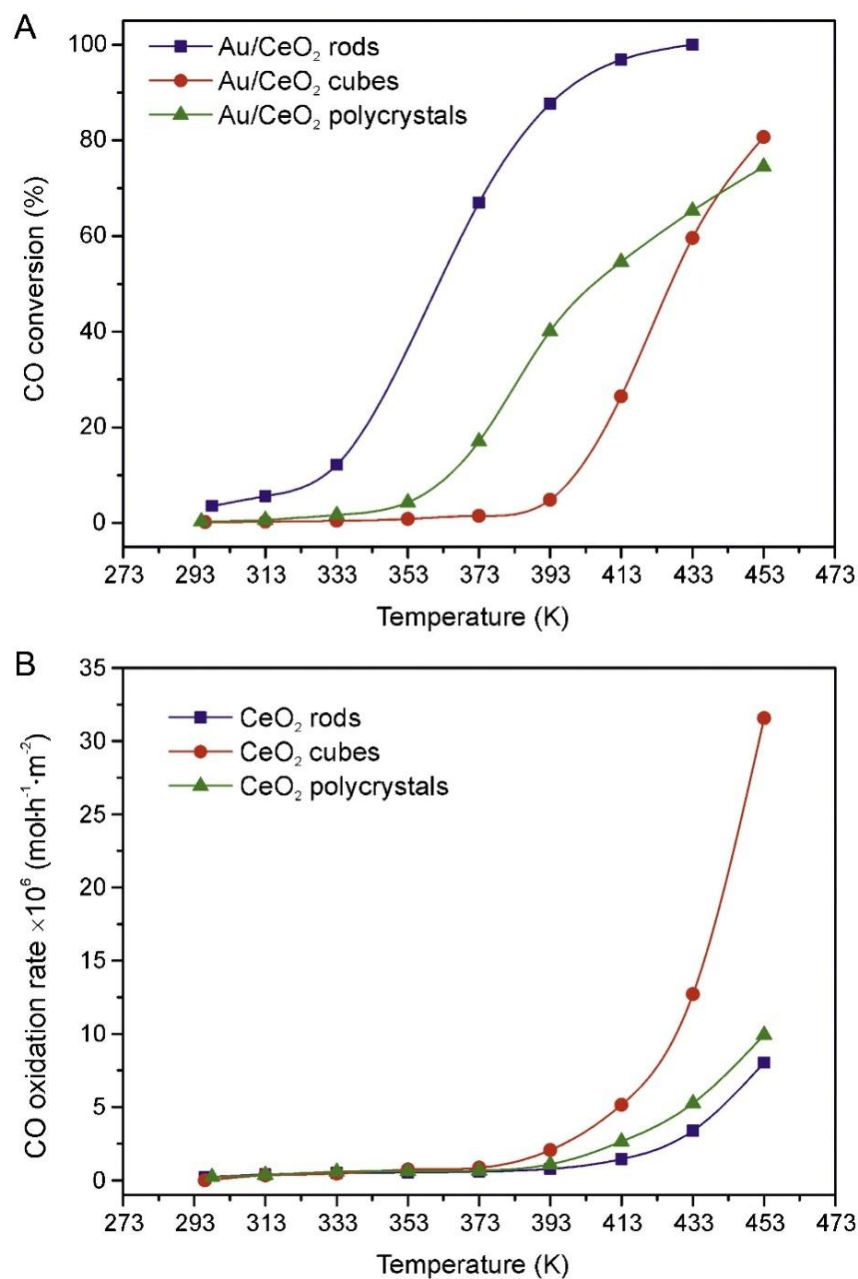


Figura 7.3: Test catalític per l'oxidació de CO. A: Conversió CO en els catalitzadors Au/CeO₂ respecte la T. B: velocitat d'oxidació de en els suports CeO₂ respecte la T

Els resultats indiquen que la conversió de CO segueix el següent ordre decreixent: Au/CeO₂-r ($T_{50} = 361\text{K}$) > Au/CeO₂-p ($T_{50} = 405\text{K}$) > Au/CeO₂-c ($T_{50} = 427\text{K}$). Donat que la mida i la quantitat de nanopartícules d'Au en cada mostra és la mateixa, això implica que la morfologia del suport juga un paper molt important en la interacció del mateix amb les partícules d'Au.

Ens els blancs, els CeO₂-c són més actius, seguits dels CeO₂-p i CeO₂-r, mostrant aquests dos últims una activitat baixa i semblant. Malgrat això, l'activitat catalítica dels catalitzadors Au/CeO₂ ha estat superior a la dels blancs.

7.3.2. CO-PrOx

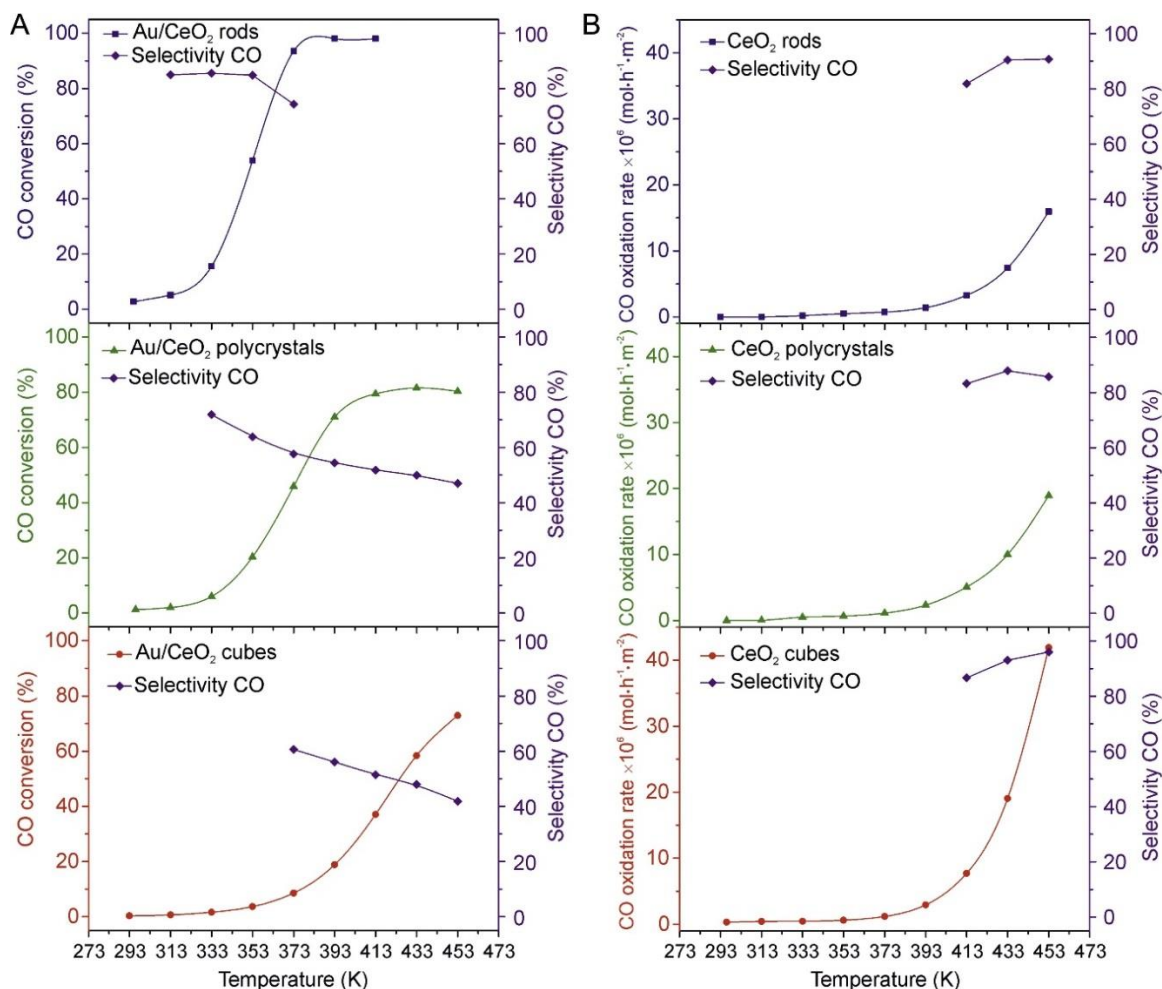


Figura 7.4: Test catalític per CO-PrOx. A: Conversió de CO i selectivitat cap al CO en els catalitzadors Au/CeO₂ respecte la T. B: Velocitat d'oxidació de CO i selectivitat de CO en els suports CeO₂ respecte la T.

Els resultats per CO-PrOx segueixen una tendència anàloga als de l'oxidació de CO. Els valors obtinguts proven que els Au/CeO₂-r presenten la millor activitat catalítica, seguint el mateix ordre que l'experiment previ: Au/CeO₂-r ($T_{50} = 351\text{K}$ i $S_{\text{CO}} = 85\%$) > Au/CeO₂-p ($T_{50} = 375\text{K}$ i $S_{\text{CO}} = 57\%$) > Au/CeO₂-c ($T_{50} = 424\text{K}$ i $S_{\text{CO}} = 50\%$).

En l'experiment CO-PrOx la conversió de CO ha augmentat respecte l'oxidació de CO (absència d'H₂), degut a la formació d'espècies actives -OH a la interfase metall-suport [15,44].

Els resultats estan en concordança amb estudis previs sobre els efectes de la morfologia dels suports en catalitzadors Au/CeO₂ en les reaccions d'oxidació de CO i CO-PrOx [31,39]

Respecte la selectivitat, el valor per Au/CeO₂-r s'ha mantingut constant sobre el 85% fins a 353K i després ha començat a disminuir perquè ja s'havia consumit tot el CO. Pels Au/CeO₂-p i els Au/CeO₂-c la selectivitat és considerablement baixa i disminueix a mida que la temperatura comença a augmentar.

Igual que amb l'experiment previ, la velocitat d'oxidació de CO també segueix el mateix ordre d'abans: CeO₂-c > CeO₂-p > CeO₂-r

7.4. Caracterització de la superfície

Donada la poca familiarització amb la tècnica XPS, els fonaments i les explicacions es troben extensament a l'Annex A.

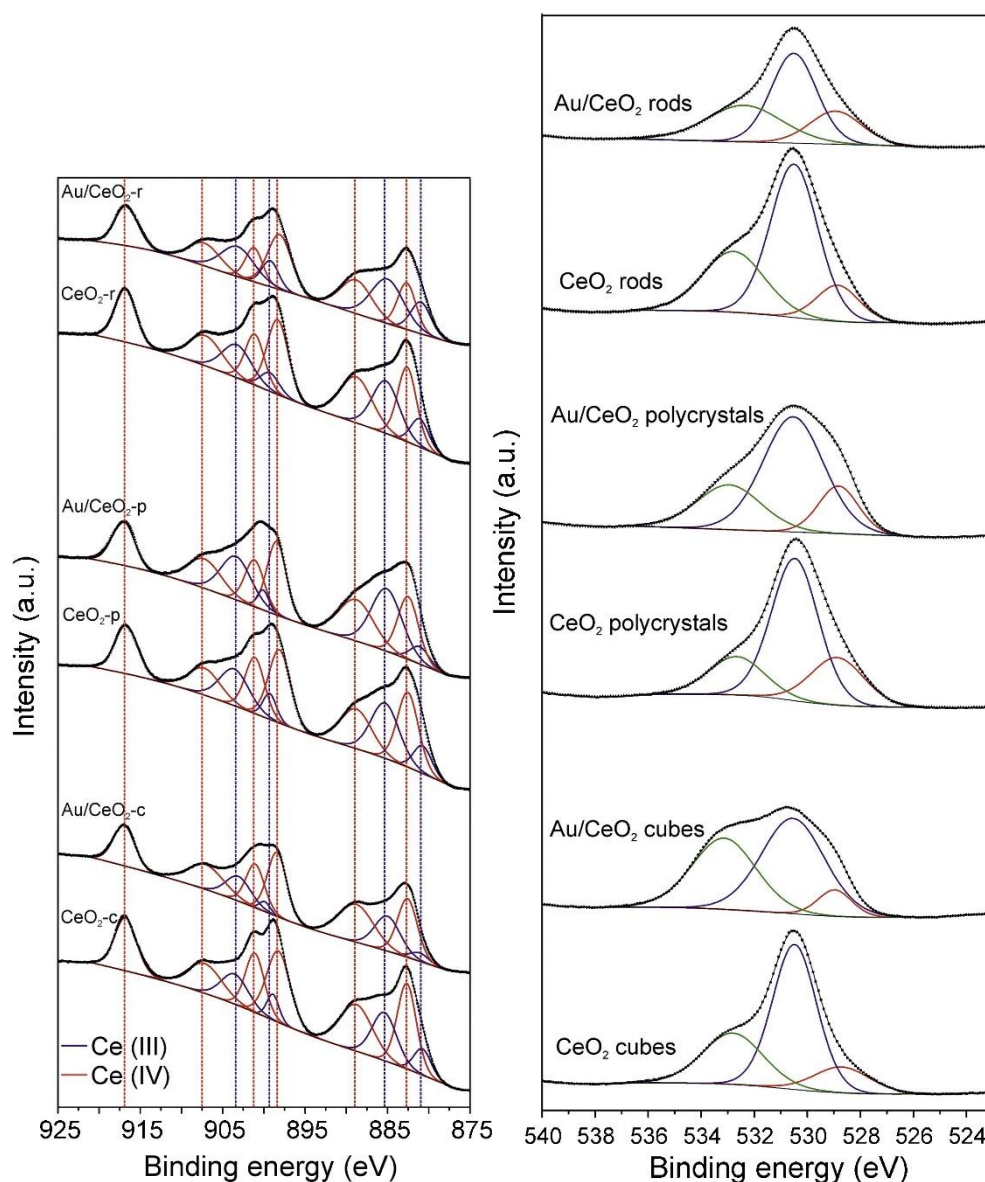


Figura 7.5: Espectre XP de la regió 3d del Ce per catalitzadors Au/CeO₂ i suports CeO₂ (esquerre) i espectre XP de la regió 1s de l'O per catalitzadors Au/CeO₂ i suports CeO₂ (dreta).

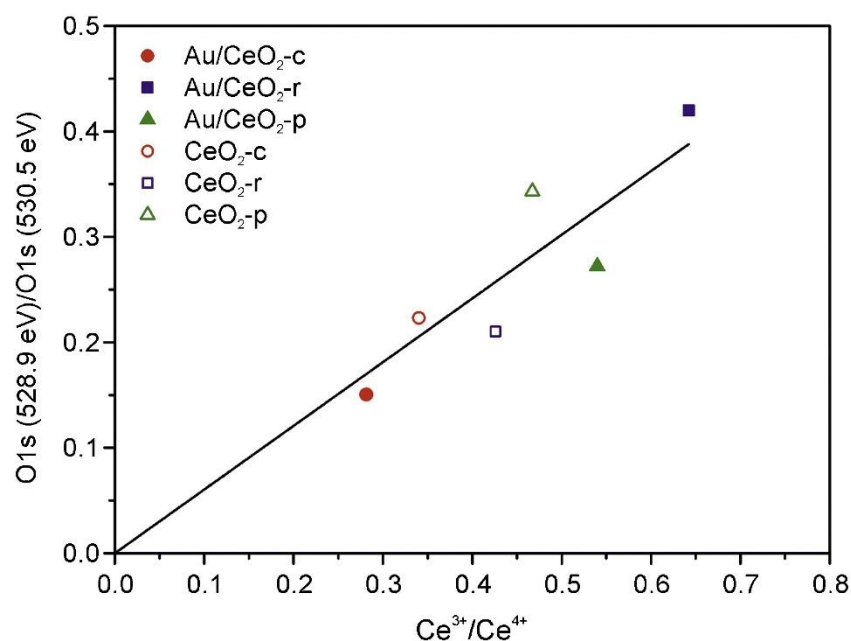


Figura 7.6: Gràfic del ratio Ce(III)/Ce(IV) en Ce(3d) respecte els ratios d'O (1s) a la banda de 528,9 eV i d'O (1s) a la banda de 530,5 eV pels catalitzadors Au/CeO₂ i els suports CeO₂

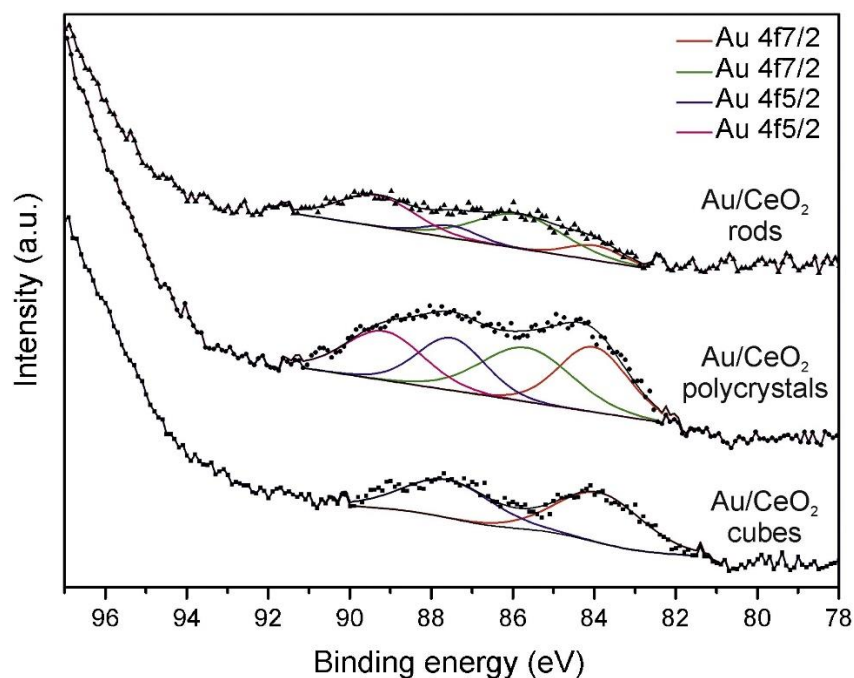


Figura 7.7: Espectre XP a la regió 4f de l'Au pels catalitzadors Au/CeO₂

8. Conclusions

S'ha pogut veure, a través de la teoria i els experiments que la reacció CO-PrOx és un bon mètode de purificació d'H₂.

Els catalitzadors Au/CeO₂ exhibeixen una activitat catalítica alta per a diferents tipus de reaccions vistes a la bibliografia, donat la capacitat de crear vacants d'oxigen del CeO₂ i el caràcter actiu que mostra l'Au quan es troba com a partícula nanomètrica.

S'ha aplicat un mètode de síntesis per les diferents morfologies (nanocubs, nanorods i nanopoliedres) del suport CeO₂ i s'han dipositat partícules preformades d'Au sobre els diferents suports per formar catalitzadors Au/CeO₂.

A través de l'oxidació de CO i CO-PrOx sobre els diferents catalitzadors Au/CeO₂, s'ha pogut fer un estudi catalític exhaustiu i, a diferència d'altres treballs previs, s'han eliminat altres variables que podien donar lloc a proposicions no tant concluent, gràcies a la introducció de la mateixa quantitat i mida de partícules d'Au per a cada morfologia de CeO₂.

Segons l'estudi catalític, i en consonància amb treballs previs, els Au/CeO₂-r exhibeixen una major conversió de CO per ambdues reaccions i els CeO₂-c són els que tenen major reactivitat.

A través dels diferents mètodes microscòpics SEM i HRTEM s'han pogut confirmar les diferents morfologies del suport, els plans exposats {111} pels nanopoliedres, {110} pels nanorods i {100} pels nanocubs i la mida constant (4,5-5,5 nm) de les partícules d'Au.

S'ha pogut rebelar també a través de XPS que en els nanocubs, l'Au metàl·lic seguia present després del test catalític, mentre que en els nanopoliedres i sobretot en els nanorods, hi ha una forta interacció entre el metall (Au) i el suport (CeO₂), que resulta en una transferència electrònica de Au a Ce, i que porta finalment a l'oxidació parcial de l'Au i la reducció parcial del Ce(IV) a Ce(III).

Finalment, s'ha demostrat que la morfologia del suport és el tret distintiu que motiva la diferent interacció entre el metall i el suport.

9. Avaluació econòmica

COST REACTIUS

Ce(NO₃)₃ · 6H₂O: 144€ (Sigma-Aldrich)

NaOH: 156€ (Sigma-Aldrich)

Cost total reactius: 300€

COST MATERIAL DE LABORATORI

Vas de PTFE x 2: 300€

Altres materials: 200€

Cost total material: 500€

COST EQUIPS

S'ha considerat l'amortització amb un 3% d'interès, una duració de 6 mesos per la part experimental del projecte i una mitja d'usuaris per aparell de 10 persones.

$$\text{Anualidad} = P \times \frac{i \times (1+i)^n}{(1+i)^n - 1}$$

$$\text{Coste} = \frac{\text{Anualidad}}{n^{\circ} \text{ usuarios}} \times \frac{n^{\circ} \text{ meses}}{12}$$

EQUIP	PREU D'ADQUISICIÓ(€)	VIDA ÚTIL(anys)	ANUALITAT(€/any)	COST(€)
Cromatògraf de gasos	35000€	5 anys	7642,41	382,12
Forn elèctric	4000€	5 anys	873,42	43,67
Mass flow	2000€ x 4	3 anys	2828,24	141,41
Microscòpic electronic de rastreig	230000€	15anys	19266,31	963,32

Cost total equips: 1530,52€

COST PERSONAL

Considerem que en el projecte han treballat dos enginyers superiors i un tècnic de laboratori.

Salari enginyer superior :32000 € brut/any

Salari tècnic de laboratori: 18000 € brut/any

Quota patronal engenyner superior: $0,32 \cdot 32000 = 10240$ €/any

Quota patronal tècnic laboratori: $0,32 \cdot 18000 = 5760$ €/any

Horas laborables anuals: 52 semanas/any - 4,3 semanas vacances - 2 semanas festius = 45,7 semanas · 40h/semana = 1828 h/any

Horas treballades enginyer superior: 30h/semana · 4semanes/mes · 11 mesos = 1320 h

Horas treballades tècnic laboratori: 30h/semana · 4semanes/mes · 11 mesos = 1320 h

Cost enginyer superior: $(32000 + 10240) \cdot (1320/1828) \cdot 2 = 61003,06€$

Cost tècnic laboratori: $(18000 + 5760) \cdot (1320/1828) = 17157,11\text{€}$

Cost total personal = $61003,06 + 17157,11 = 78160,17\text{ €}$

COST TOTAL DEL PROJECTE = $300 + 500 + 1530,52 + 78160,17 = 80490,69\text{ €}$

10. Impacte en la salut i el medi ambient

Cal destacar que, per tractar-se d'un projecte a escala de laboratori, l'impacte sobre el medi ambient no ha estat elevat. Toi i així, és un impacte negatiu per causa dels diferents reactius utilitzats i residus i/o productes generats.

Per una banda, la sosa amb la que s'ha treballat, era altament concentrada i és molt corrosiva.

També podem considerar un impacte per la salut i el medi ambient el material que hem utilitzat en la impregnació, és a dir les nanopartícules d'Au i, en especial, el toluè, que pot tenir efectes en el sistema nerviós i és tòxic perls organismes aquàtics.

Per acabar, tot i que ja hem comentat que la producció és a petita escala, el CO pot ser molt perillós si s'inhala, ja que no es detecta la olor i el CO₂ és un dels principals responsables de l'efecte hivernacle.

Cal dir també, com a efecte positiu a la llarga, que l'ús de l'hidrogen cada vegada és més estès i això provocarà eficiències energètiques importants i grans beneficis a nivell medioambiental.

11. Agraïments

Al meu tutor del projecte, el Dr Jordi Llorca, perquè des del primer em va fer sentir que casa seva era casa meva, per endinsar-me en un món nou que desconeixia i ensenyar-me tantes coses.

Al Dr Lluís soler, per ser la meva mà dreta i company al llarg del projecte.

A aquelles persones, que de manera ja sigui més directa o més indirecta, m'han ajudat a la realització i execució del projecte. Gràcies a l'aportació del Dr. Albert Casanovas, la Dra Inmaculada Angurell i la Dra Núria Jiménez.

I als meus pares, per la seva confiança i paciència.

12. Bibliografia

- [1] S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, pp. 235–264, Mar. 2002.
- [2] Theknos. Col·legi d'Enginyers Tècnics Industrials de Barcelona, Número 166, setembre 2012
- [3] M. W. Jensen and M. Ross, "The ultimate challenge: Developing an infrastructure for fuel cell vehicles," Environment, vol. 42, pp. 10–22, Sept. 2000.
- [4] N.J.Divins, "Catalytic hydrogen production over RhPd/CeO₂ catalysts and CO purification over Au/TiO₂ catalysts", febrer 2015
- [5] <http://www.fuelcelltoday.com> (15/10/2015)
- [6] J. Llorca, El hidrógeno y nuestro futuro energético. Edicions de la Universitat Politécnica de Catalunya, S.L., 2010.
- [7] C. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuelcells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century," Catalysis Today, vol. 77, pp. 17–49, Jan. 2002.
- [8] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and O. Ilinich, "New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell," Annual Review of Materials Research, vol. 33, pp. 1–27, Aug. 2003.
- [9] G. Kolb, Fuel processing for fuel cells. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [10] Haryanto, S. Fernando, N. Murali, and S. Adhikari, "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review," Energy & Fuels, vol. 19, pp. 2098–2106, Sept. 2005.
- [11] K. Liu, A. Wang, and T. Zhang, "Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts," ACS Catalysis, vol. 2, no. 6, pp. 1165–1178, 2012.

- [12] Y. Choi and H. G. Stenger, "Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 246–254, Apr. 2004.
- [13] [9] O. Korotkikh and R. Farrauto, "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications," *Catalysis Today*, vol. 62, pp. 249–254, Oct. 2000.
- [14] G. Kolb, V. Hessel, V. Cominos, C. Hofmann, H. Löwe, G. Nikolaidis, R. Zapf, A. Ziogas, E. Delsman, M. de Croon, J. Schouten, O. de la Iglesia, R. Mallada, and J. Santamaria, "Selective oxidations in micro-structured catalytic
- [15] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, and D. Duprez, "Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks," *Topics in Catalysis*, vol. 51, pp. 76–88, Oct. 2008.
- [16] O. Pozdnyakova, D. Teschner, a. Wootsch, J. Krohnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. Jentoft, a. Knopgericke, and Z. Paal, "Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions," *Journal of Catalysis*, vol. 237, pp. 1–16, Jan. 2006.
- [17] S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, "Gold catalysis," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 47, pp. 7896–7936, 2006.
- [18] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide," *Journal of Catalysis*, vol. 309, pp. 301–309, 1989.
- [19] B. Hammer and J. K. Nørskov, "Why gold is the noblest of all the metals," *Nature*, vol. 376, pp. 238–240, July 1995.
- [20] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis Today*, vol. 36, no. 1, pp. 153–166, 1997.

- [21] M. Boronat and A. Corma, "Oxygen activation on gold nanoparticles: separating the influence of particle size, particle shape and support interaction.," Dalton transactions (Cambridge, England : 2003), vol. 39, pp. 8538–46, Sept. 2010.
- [22] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," Catalysis Today, vol. 36, no. 1, pp. 153–166, 1997.
- [23] P. Lakshmanan, J. E. Park, and E. D. Park, "Recent Advances in Preferential Oxidation of CO in H₂ Over Gold Catalysts," Catalysis Surveys from Asia, vol. 18, pp. 75–88, June 2014.
- [24] A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", Catalytic Science Series – vol.2,2002
- [25] Dongsong Zhang, Xianjun Du, Liyi Shia,b and Ruihua Gao, "Shape-Controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials", Dalton Trans., 2012, 41, 14455
- [26] 30 C. Sun, H. Li and L. Chen, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8475–8505.
- [27] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang and Y. Li, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 3140–3141
- [28] M. Abid, V. Paul-Boncour and R. Touroude, Appl. Catal., A, 2006, 297, 48–59.
- [29] X. Weng, J. K. Cockcroft, G. Hyett, M. Vickers, P. Boldrin, C. C. Tang, S. P. Thompson, J. E. Parker, J. C. Knowles, I. Rehman, I. Parkin, J. R. G. Evans and J. A. Darr, J. Comb. Chem., 2009, 11, 829–834.
- [30] W. Huang, Y. Gao, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 3772–3784.
- [31] X.S. Huang, H. Sun, L.C. Wang, Y.M. Liu, K.N. Fan, Y. Cao, Appl. Catal. B Environ.90 (2009) 224–232.
- [32] J. Qin, J. Lu, M. Cao, C. Hu, Nanoscale 2 (2010) 2739–2743.

- [33] P.X. Huang, F. Wu, B.L. Zhu, X.P. Gao, H.Y. Zhu, T.Y. Yan, W.P. Huang, S.H. Wu, D.Y. Song, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19169–19174.
- [34] E. Aneggi, J. Llorca, M. Boaro, A. Trovarelli, J. Catal. 234 (2005) 88–95.
- [35] B. Acosta, E. Smolentseva, S. Beloshapkin, R. Rangel, M. Estrada, S. Fuentes, A. Simakov, Appl. Catal. A Gen. 449 (2012) 96–104.
- [36] S. Yao, K. Mudiyansele, W. Xu, A.C. Johnston-Peck, J.C. Hanson, T. Wu, D. Stacchiola, J.A. Rodriguez, H. Zhao, K.A. Beyer, K.W. Chapman, P.J. Chupas, A. Martínez-Arias, R. Si, T.B. Bolin, W. Liu, S.D. Senanayake, ACS Catal. 4 (2014) 1650–1661.
- [37] [20] W.-W. Wang, P.-P. Du, S.-H. Zou, H.-Y. He, R.-X. Wang, Z. Jin, S. Shi, Y.-Y. Huang, R. Si, Q.-S. Song, C.-J. Jia, C.-H. Yan, ACS Catal. (2015) 2088–2099.
- [38] [21] H. Yang, Y. Pan, Y. Xu, Y. Yang, G. Sun, ChemPlusChem 80 (2015) 886–894.
- [39] G. Yi, Z. Xu, G. Guo, K.I. Tanaka, Y. Yuan, Chem. Phys. Lett. 479 (2009) 128–132.
- [40] G. Yi, H. Yang, B. Li, H. Lin, K.I. Tanaka, Y. Yuan, Catal. Today 157 (2010) 83–88.
- [41] Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I.P. Herman, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 12952–12955.
- [42] H.X. Mai, L.D. Sun, Y.W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.P. Zhang, H.C. Liu, C.H. Yan, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24380–24385.
- [43] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R. Chimentao, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, J. Catal. 258 (2008) 187–198.
- [44] F. Romero-Sarria, A. Penkova, T. Martinez, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, J.A. Odriozola, Appl. Catal. B Environ. 84 (2008) 119–124.